

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 73 25583

(54) Procédé de polycondensation interfaciale en continu pour la fabrication de polyuréthannes.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 G 71/04.

(22) Date de dépôt 12 juillet 1973, à 15 h 19 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 11 du 18-3-1977.

(71) Déposant : SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-Pierre Cartier et Lionel Donniò.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne un procédé de polycondensation interfaciale permettant de fabriquer en continu des polyuréthannes à partir de bischloroformiates et d'une amine, l'invention concerne également un appareillage permettant de mettre en oeuvre ledit procédé.

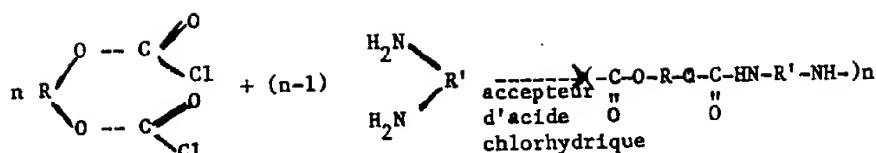
5 La façon habituelle de fabriquer les polyuréthannes consiste à condenser une diamine sur un mélange de diisocyanates. Cette voie de synthèse bien que très intéressante présente l'inconvénient majeur de faire appel aux isocyanates, produits dont la toxicité oblige à prendre des précautions particulières pour protéger le personnel, précautions qui augmentent le coût
10 final de polyuréthane.

La synthèse des polyuréthannes par polycondensation d'un bischloroformiate sur une amine présente l'avantage, par rapport aux voies usuelles de synthèse utilisant les isocyanates, de ne pas faire appel à des produits toxiques et d'être moins onéreuse. Toutefois pour qu'une telle synthèse soit
15 intéressante sur le plan industriel il faut qu'elle puisse utiliser un chloroformiate fabriqué de fraîche date, le chloroformiate étant en effet un produit difficile à conserver en raison de son instabilité à l'humidité.

Selon la présente invention on procède donc à la polycondensation en continu d'un bischloroformiate sur une amine, le bischloroformiate provenant
20 d'une unité voisine de synthèse en continu de bischloroformiates par phosgénation d'un diol.

Il a été découvert que la réaction d'un bischloroformiate sur une diamine s'effectue de façon préférentielle aux interfaces de deux phases : une phase aqueuse contenant l'amine et une phase organique contenant le bis-
25 chloroformiate. Selon l'invention on effectue donc la polycondensation du bischloroformiate et de la diamine en réalisant en continu une émulsion très fine des deux phases et en soutirant en continu le polyuréthane ainsi fabriqué. L'invention concerne également un appareillage permettant d'assurer la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

30 Les polyuréthannes synthétisés selon la présente invention sont obtenus par polycondensation interfaciale d'un bischloroformiate (ou d'un mélange de plusieurs bischloroformiates) sur une diamine en excès, en présence d'un accepteur d'acide chlorhydrique selon le schéma réactionnel :



- 5 Les bischloroformiates sont mis en solution dans un solvant qui peut être un hydrocarbure aromatique ou aliphatique chloré et, selon une version préférée de l'invention, le chlorure de méthylène. Il a par ailleurs été découvert que le procédé conduit à de meilleurs résultats si l'on réalise une
- 10 pré-émulsion entre le solvant et la solution aqueuse de la diamine, cette solution aqueuse contenant en plus un accepteur d'acide chlorhydrique qui peut être de la soude ou un carbonate alcalin ou alcalino-terreux (les carbonates étant en général préférés à la soude car ils assurent une neutralisation moins brutale), ainsi qu'un émulsifiant (en général du lauryle sulfonate de sodium). Les bischloroformiates en solution sont introduits de manière à
- 15 réagir immédiatement avec la pré-émulsion, par ailleurs tous les réactifs sont portés, avant d'être introduits dans le réacteur, à une température voisine de 0°C pour éviter la décomposition du bischloroformiate. L'agitation doit être suffisante pour assurer une bonne émulsion sur toute la longueur
- 20 du réacteur et il a été constaté que l'on obtient les meilleurs résultats avec un nombre de Reynolds compris entre 10^3 et 10^4 . Après passage dans le réacteur, l'émulsion passe dans un décanteur, la phase organique contenant les chloroformiates est évacuée en continu vers un laveur tandis que la phase aqueuse est éliminée par le haut du décanteur. Dans le cas où la décan-
- 25 tation se fait mal, elle peut être accélérée par addition d'un alcool aliphatique léger, et notamment par addition d'éthanol. A son introduction dans le laveur la phase organique est mélangée à une solution alcoolique aqueuse (en général eau-éthanol) puis est introduite dans un second décanteur. La phase organique est soutirée en continu par le bas du décanteur.
- 30 La solution de polyuréthane subit alors une évaporation partielle de manière à chasser une partie du solvant (de façon préférentielle on évapore une quantité de solvant comprise entre la moitié et les deux tiers de la quantité totale). L'isolement du polyuréthane se fait en ajoutant à la solution un non solvant du polymère qui est en général un hydrocarbure ali-
- 35 phatique et selon une version préférée de l'invention l'hexane, dans un

.../...

rapport volume de non solvant/volume de la solution compris entre 0,5 et 5 et de façon préférentielle entre 1 et 2. Le polyuréthane précipité par addition du non solvant, il suffit alors de le recueillir par filtration et de le sécher à l'étuve.

5 Une condition très importante de fonctionnement du procédé tel qu'il vient d'être décrit réside dans le fait suivant : dans le réacteur le pH du milieu doit toujours être supérieur à 10 et si possible voisin de 12. Ainsi il est préférable d'éviter les bischloroformiates fortement hydrolysables et notamment les bischloroformiates secondaires, tertiaires ou comportant à 10 l'intérieur de la chaîne alkyle des fonctions solubilisantes. Par ailleurs la demanderesse a constaté que les amines aromatiques conduisent en général à de mauvais résultats.

L'appareillage permettant d'assurer la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention est représenté à la figure 1. Il se compose 15 d'un réacteur 1 constitué par un tube cylindrique 2 muni de trois entrées V1, V2 et V3 et d'un vibreur axial à palettes circulaires P1, P2, P3, P4 et P5, lesdites palettes comportant des perforations coniques et étant disposées comme il est représenté sur la figure 1, à savoir une première palette entre les entrées V1 et V2 et les palettes suivantes en-dessous de l'entrée V3. Le 20 nombre total de palettes dépend de la longueur du réacteur et de la fréquence d'agitation du vibreur, en règle générale pour une agitation correspondant à un nombre de Reynolds compris entre 10^3 et 10^4 il faut compter une palette tous les 10 centimètres. Les diamètres du tube 2 et des palettes sont tels que le diamètre du tube 2 soit seulement légèrement supérieur à celui des 25 palettes. Le réacteur 1 est suivi d'un premier décanteur 3, d'un laveur 4 muni d'une entrée V5, et d'un second décanteur 5.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des deux exemples de mise en oeuvre donnés ci-dessous.

Exemple 1

30 La synthèse a été effectuée dans un réacteur vertical de 50 mm de diamètre, de 1 mètre de haut, comportant, comme représenté sur la figure 1, 5 palettes de 45 mm de diamètre comportant chacune 4 perforations coniques à axe vertical. La figure 2 représente une vue de dessus d'une palette, la figure 3 représente une coupe suivant aa de ladite palette, chaque palette 35 a une épaisseur de 3mm, le petit diamètre d'une perforation fait 2mm, le

grand diamètre fait 6mm. Les deux décanteurs et le laveur ont des dimensions analogues à celles du réacteur.

Dans cet exemple on a synthétisé un polyuréthane obtenu à partir de pipérazine et du mélange de deux bischloroformiates : le bis chloroformiate de butanediol et le bischloroformiate de PTHF 100 (polytétrahydrofurane de masse moléculaire moyenne 100).

En V1 on introduit à une température comprise entre 0 et 5°C une phase aqueuse comprenant :

10 pipérazine : 0,25 mole/litre
lauryle sulfonate de sodium : 0,28 g/litre
carbonate de sodium : 0,34 mole/litre
Cette solution est introduite avec un débit de 13,44 l/heure.

En V2 on introduit à une température comprise entre 0 et 5°C du chlorure de méthylène pur à un débit de 5,04 l/heure.

15 Le vibreur a une fréquence de vibration de 50 HZ.

En V3 on introduit à une température comprise entre 0 et 5°C une phase organique constituée par le mélange des deux bischloroformiates en solution dans le chlorure de méthylène :

20 - bischloroformiate de butanediol : 0,1 mole/litre
- bischloroformiate de PTHF 100 : 0,1 mole/litre
Cette phase organique est introduite à un débit de 15,12 litres/heure.
Après passage dans le premier décanteur la phase organique est lavée par un mélange eau-éthanol (90-10)

La solution passe alors dans le deuxième décanteur puis, après évaporation partielle, le polyuréthane est précipité à l'hexane.

25 On obtient ainsi un polyuréthane en grains fins, homogène et de bonne qualité ayant les propriétés mécaniques suivantes :

- viscosité intrinsèque : 0,65 dl/g
- allongement à la rupture : 96%
- force de rupture : 56,2 kg/cm²

30 Le polyuréthane est obtenu à un rendement de 85% par rapport à la théorie.

Exemple 2

Cet exemple concerne la synthèse d'un polyuréthane obtenu à partir de pipérazine et du mélange de deux bischloroformiates : le bischloroformiate de butanediol et le bischloroformiate POLYESTER HOOKER (bischloroformiate obtenu à partir d'un polysterdiol de masse moléculaire voisine de 1000. vendu par la société HOOKER Chemical sous la référence : S 102-100).

La synthèse a été effectuée d'une manière identique à celle décrite dans l'exemple 1, les compositions et les débits des solutions étant les suivants :

- En V1 : phase aqueuse introduite avec un débit de 9,60 l/heure et
5 ayant la composition suivante :
pipérazine : 0,3 mole/litre
Lauryle sulfonate de sodium : 0,15 g/litre
Carbonate de sodium : 0,5 mole/litre.
En V2 : chlorure de méthylène pur introduit avec un débit de 9,60 l/heure:
10 En V3 : phase organique introduite avec un débit de 14,40 litres/heure et
constituée par le mélange des deux bis chloroformiates en solution dans le
chlorure de méthylène :
bischloroformiate de butane diol : 0,083 mole/litre
bischloroformiate de POLYESTER HOOKER : 0,083 mole/litre
15 On obtient ainsi un polyuréthane en grains fins, homogène et de bonne
qualité ayant les propriétés mécaniques suivantes :
- viscosité intrinsèque : 1,5 dl/g
- allongement à la rupture : 1 200%
- force de rupture : 200 kg/cm²
20 Le polyuréthane est obtenu avec un rendement de 82% par rapport à la
théorie.

REVENDICATIONS

- 1 - Appareillage pour réaliser la synthèse de polyuréthannes par action d'une diamine sur au moins un bischloroformiate, caractérisé en ce qu'il se compose d'un réacteur vertical cylindrique, d'un vibreur axial muni de palettes, de trois entrées étagées V_1 , V_2 , V_3 , le vibreur comportant une palette entre les entrées V_1 et V_2 , les autres palettes étant disposées dans la partie du réacteur située en dessous de l'entrée V_3 , et en ce que le réacteur est suivi d'un décanteur, d'un laveur et d'un second décanteur.
- 2 - Appareillage selon la revendication 1, caractérisé en ce que les trois entrées étagées V_1 , V_2 , V_3 alimentent le réacteur respectivement en une solution aqueuse de diamine comportant en outre un émulsifiant et un accepteur d'acide, en un hydrocarbure aromatique ou aliphatique chloré et en une solution d'au moins un bischloroformiate dans ledit hydrocarbure aromatique ou aliphatique chloré.
- 3 - Appareillage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les palettes situées en dessous de l'entrée V_3 sont espacées entre elles d'une distance voisine de 10 centimètres.
- 4 - Procédé de synthèse de polyuréthannes mettant en oeuvre l'appareillage selon l'une quelconque des revendications précédentes et dans lequel avant d'introduire le ou les bischloroformiates, on réalise une pré-émulsion entre un solvant hydrocarbure aromatique ou aliphatique chloré et une solution aqueuse de la diamine comportant en outre un émulsifiant et un accepteur d'acide caractérisé en ce que la diamine est présente avec un excès de 10 à 20% seulement par rapport à la stoechiométrie et en ce que l'accepteur d'acide est présent en quantité suffisante pour que le pH du milieu réactionnel soit supérieur à 10 et de préférence voisin de 12.

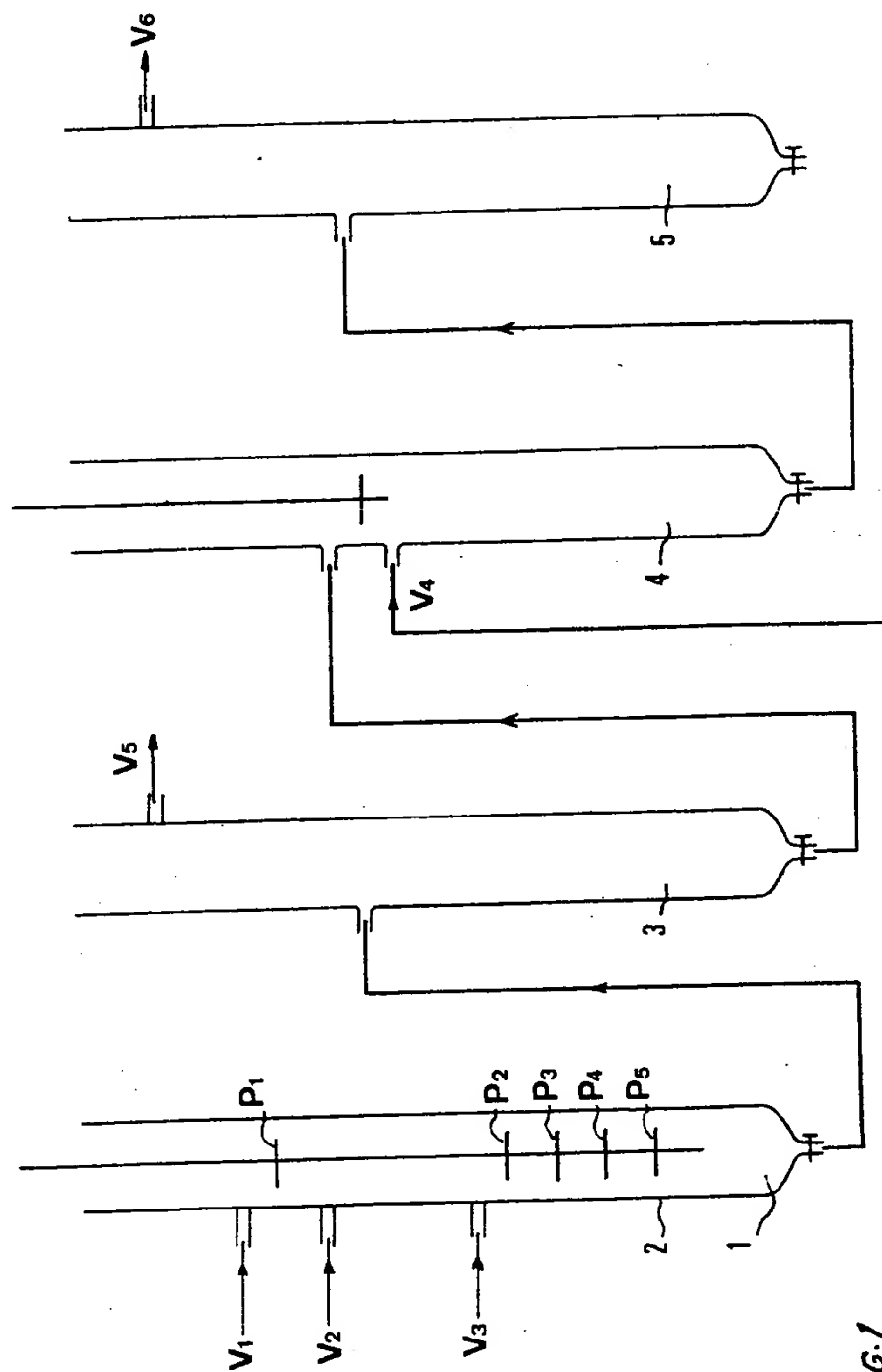


FIG. 1

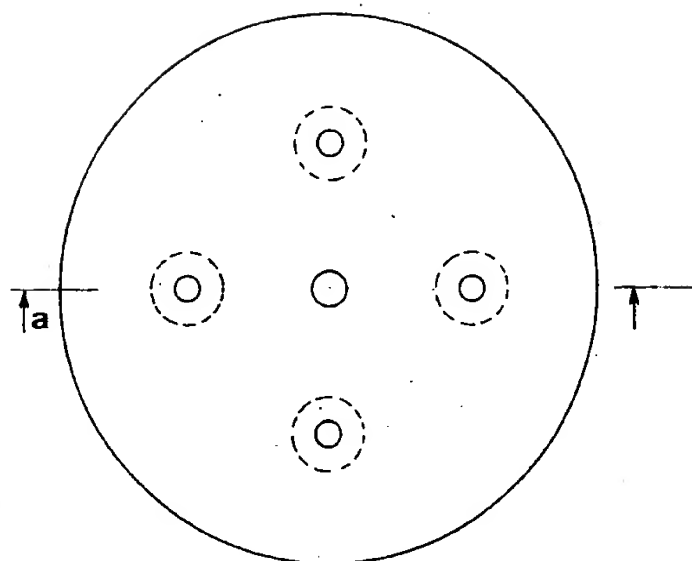


FIG. 2



FIG. 3